

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020002579 A
(43)Date of publication of application: 10.01.2002

(21)Application number: 1020000036789
(22)Date of filing: 30.06.2000

(71)Applicant: HYNIX SEMICONDUCTOR INC.
(72)Inventor: LIM, CHAN

(51)Int. Cl H01L 21/316

(54) METHOD FOR FORMING ZIRCONIUM OXIDE USING ALD

(57) Abstract:

PURPOSE: A zirconium oxide(ZrO_2) formation method is provided to entirely remove chlorine ions remained in the ZrO_2 film by using an ALD(Atomic Layer Deposition) using zirconium tetra-tert-butoxide as a Zr source.

CONSTITUTION: A wafer(12) having a lower layer is loaded into a reacting chamber(10). $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ gases(zirconium tetra-tert-butoxide) as a zirconium source are supplied to the reacting chamber(10). The $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ gases are then purged. An oxygen source is supplied to the reacting chamber(10). The oxygen source is then purged.



© KIPO 2002

Legal Status

Date of final disposal of an application (20041228)

Patent registration number (1004673660000)

Date of registration (20050112)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

BEST AVAILABLE COPY

BM

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ H01L 21/316	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0002579 2002년10월10일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2000-0036789 2000년06월30일	
(71) 출원인	주식회사 하이닉스반도체	박종섭
(72) 발명자	경기 이천시 부발읍 아미리 산136-1 임찬	
(74) 대리인	경기도이천시대월면사동리현대5차아파트502-1702 특허법인 신성	

심사청구 : 없음

(54) 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법

요약

본 발명은 원자층 증착법을 사용한 ZrO_2 박막 증착시에 Zr 소오스로 기존의 $ZrCl_4$ 대신 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ (zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용하여 박막내 Cl기가 잔류하는 현상을 방지한다. 또한, 본 발명에서는 소오스 가스 주입시 활성화 가스로 NH_3 또는 H_2+N_2 를 사용한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 반응기에 주입시 활성화 가스로 NH_3 또는 H_2+N_2 를 동시에 주입하여 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 의 리간드(ligand)와 NH_3 또는 H_2+N_2 에서 분해된 H(수소)가 반응하여 CH_4 , C_2H_6 등의 하이드로카본(hydrocarbon) 형태로 탈착되도록 함으로써 소오스의 분해를 촉진하고, 박막내 하이드로카본의 불순물 농도를 낮춘다. 한편, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(O) 소오스(예컨대, H_2O 증기, O_2 가스, N_2O 가스)를 사용하지 않고도 ZrO_2 박막의 증착이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에서 NH_3 또는 H_2 를 사용한다.

도면

도1

색인어

지르코늄산화막, 원자층 증착법, 염소기, 응집 현상, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 원자층 증착 장비의 구성 및 본 발명의 일 실시예에 따른 소오스 가스 공급 개념도.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

- 10 : 반응기
- 11 : 배출 펌프
- 12 : 웨이퍼
- 13 : $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 저장 용기
- 14 : H_2O 증기 저장 용기

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반도체 제조 기술에 관한 것으로, 특히 지르코늄산화막(zirconium oxide, ZrO_2) 형성방법에 관한 것이며, 더 자세히는 원자층 증착법을 이용한 ZrO_2 박막 형성방법에 관한 것이다.

반도체 메모리를 비롯한 반도체 소자에서 유전체는 게이트 산화막이나 캐패시터 유전체 등에 사용되고 있으며 유전체 특성은 소자의 동작 특성에 매우 큰 영향을 미치고 있다.

종래에는 게이트 산화막이나 캐패시터 유전체 재료로 전통적인 유전체 박막인 실리콘산화막(SiO_2)이 주종을 이루었으나, 소자의 고집적화와 고속동작화 추세에 따라 그 한계에 있으며, 이에 따라 TiO_2 , Al_2O_3 등의 새로운 유전체 물질에 대한 연구가 한창 진행 중에 있다.

이러한 새로운 유전체 물질 중의 하나로 ZrO_2 를 들 수 있다. ZrO_2 는 특히 차세대 고집적 메모리 소자의 게이트 산화막으로의 적용이 예상되고 있다.

ZrO_2 박막은 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)을 통해 증착하고 있는데, 통상 기판을 일정 온도로 유지하면서 Zr(지르코늄) 소오스인 $ZrCl_4$ 와 O(산소) 소오스인 H_2O 증기(vapor)를 번갈아 가면서 기판 표면에 분사하며, 원료 물질 주입사이에서 퍼지(purge) 과정을 삽입하여 잔여 소오스 물질을 제거하면서 ZrO_2 박막을 증착하고 있다.

그러나, 상기와 같은 기존의 원자층 증착법을 통해 형성된 ZrO_2 박막은 Zr 소오스로 사용되는 $ZrCl_4$ 로 인하여 그 내부에 Cl(염소)기가 잔존하여 박막의 전기적 특성이 열화되고 박막의 응집(agglomeration) 현상이 발생하기 쉬운 문제점이 있었다. 또한, $ZrCl_4$ 는 실온에서 고체 상태이며, 25 기압(atm), 437°C에서 녹는점이 존재하여 소오스 물질을 기상 상태로 반응 챔버(reaction chamber) 내에 전달하기 어렵다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 박막 내 염소기의 잔류에 기인하는 박막의 전기적 특성 저하나 응집 현상을 방지할 수 있는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기의 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명은 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어서, 소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계; 상기 반응기 내에 지르코늄(Zr) 소오스로서 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 공급하는 제2 단계; 상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 퍼지하는 제3 단계; 상기 반응기 내에 산소(O) 소오스를 공급하는 제4 단계; 및 상기 산소 소오스를 퍼지하는 제5 단계를 포함하여 이루어진다.

또한, 본 발명은 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어서, 소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계; 상기 반응기 내에 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 공급하는 제2 단계; 상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 퍼지하는 제3 단계; 상기 반응기 내에 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 공급하는 제4 단계; 상기 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 퍼지하는 제5 단계; 및 상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두께의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 포함하여 이루어진다.

즉, 본 발명은 원자층 증착법을 사용한 ZrO_2 박막 증착시에 Zr 소오스로 기존의 $ZrCl_4$ 대신 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ (zirconium tetra-tert-butoxide)를 사용하여 박막내 Cl기가 잔류하는 현상을 방지한다. 또한, 본 발명에서는 소오스 가스 주입시 활성화 가스로 NH_3 또는 H_2+N_2 를 사용한다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 반응기에 주입시 활성화 가스로 NH_3 또는 H_2+N_2 를 동시에 주입하여 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 의 리간드(ligand)와 NH_3 또는 H_2 에서 분해된 H(수소)가 반응하여 CH_4 , CH_2 등의 하이드로카본(hydrocarbon) 형태로 탈착되도록 함으로써 소오스의 분해를 촉진하고, 박막내 하이드로카본의 불순물 농도를 낮춘다. 한편, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(O) 소오스(예컨대, H_2O 증기, O 가스, N_2O 가스, O 가스)를 사용하지 않고도 ZrO_2 박막의 증착이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에서 NH_3 또는 H_2 를 사용한다.

이하, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 보다 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여 본 발명의 바람직한 실시예를 소개하기로 한다.

첨부된 도면 도 1은 원자층 증착 장비의 구성 및 본 발명의 일 실시예에 따른 소오스 가스 공급 개념도로서, 이하 이를 참조하여 설명한다.

도 1를 참조하면, 원자층 증착법에 의해 ZrO_2 박막을 형성하기 위해서는 우선 배출 집프(11)를 갖춘 반응기(10) 내에 웨이퍼(12)를 위치시키고, 웨이퍼(12)를 일정 온도(바람직하게, 2500~450°C)로 유지하면서 먼저 Zr 소오스인 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 를 일정 시간(바람직하게, 0.1~3초) 동안 반응기(10) 내에 흘려주어 웨이퍼(12)의 표면에 Zr가 흡착되도록 한다.

이어서, 미반응 Zr 소오스 및 반응 부산물을 제거하기 위해서 N_2 가스를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5

초) 동안 반응기(10) 내에 흡려 퍼지(purge)를 실시한다. 이때, N_2 퍼지를 대신하여 고진공 퍼지를 실시할 수 있다.

다음으로, 0(산소) 소오스인 H_2O 증기를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5초) 동안 반응기(10) 내에 흡려주어 웨이퍼(12) 표면에 0(산소)가 흡착되도록 한다.

계속하여, 미반응 0 소오스 및 반응 부산물을 제거하기 위해서 N_2 가스를 일정 시간(바람직하게, 0.1~5초) 동안 반응기(10) 내에 흡려준다. 이때에도 역시 N_2 퍼지를 대신하여 고진공 퍼지를 실시할 수 있다.

상기와 같은 과정을 한 사이클(cycle)로 하여 원하는 두께의 ZrO_2 박막을 얻을 때까지 상기 사이클을 반복한다.

상기와 같은 증착 반응시에 반응기(10) 내부의 압력은 100mtorr~3Torr로 유지하는 것이 바람직하다. 도면 부호 '13'은 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 저장 용기, '14'는 H_2O 증기 저장 용기를 나타낸 것이다.

한편, Zr 소오스인 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 의 주입 구간에서 활성화 가스로서 NH_3 가스 20~1000sccm을 동시에 흡로우시킬 수 있다. 이 경우 NH_3 가스는 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가 주입되지 않는 가스 라인을 통해서 기판에 공급되어야 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 와 NH_3 가스의 라인 내 반응에 의한 파티클(particle) 생성을 방지할 수 있다.

상기의 ZrO_2 박막 증착 과정 중에서 H_2O 증기 공급시 NH_3 가스를 함께 공급하는 것도 가능하다. 이 경우 NH_3 가스는 H_2O 증기와 동일한 가스 라인을 통해서 반응기(10)에 공급하여야 하는데, 이는 동일한 가스 라인을 통하지 않은 상태에서 NH_3 가스와 H_2O 증기를 공급하게 되면 다량의 파티클이 발생하기 때문이다.

또한, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 및 H_2O 증기 각각의 공급 과정에서 NH_3 가스를 각각의 원료 물질과 동시에 공급하여 ZrO_2 박막을 형성하는 것도 가능하다. 물론 이때에도 파티클 발생을 고려하여 NH_3 가스 공급 라인을 결정해야 할 것이다. 즉, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 공급시 NH_3 가스는 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스가 주입되지 않는 가스 라인을 통해서 기판에 공급되어야 하고, H_2O 증기 공급시에는 NH_3 가스를 동일한 가스 라인을 통해서 공급해야 한다.

결론으로, 상기와 같이 증착된 ZrO_2 박막에 대해 UV-O₃, H_2O , O_2 가스 중 적어도 어느 하나를 플라즈마 소오스로 사용하여 산소 플라즈마 처리를 실시한다. 이러한 산소 플라즈마 처리는 박막 내에 함유된 C, H 불순물, 유기물 등을 제거하고, 산소 공공(oxygen vacancy)을 채워 박막의 전기적 특성을 개선한다.

한편, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 내에는 산소가 포함되어 있어 별도의 산소(0) 소오스(예컨대, H_2O 증기, O_2 가스, N_2O 가스, O_3 가스)를 사용하지 않고도 ZrO_2 박막의 증착이 가능하며, 이때 산소 소오스 공급 구간에서 산소 소오스 대신 NH_3 또는 H_2+N_2 가스를 공급한다. 즉, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 공급, N_2 퍼지(또는 고진공 퍼지), NH_3 가스 공급, N_2 퍼지(또는 고진공 퍼지)의 사이클을 다수 번 반복 수행하게 된다. 또한, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스 공급시 NH_3 가스를 함께 공급할 수도 있다.

상기와 같은 원자층 증착법을 통해 ZrO_2 박막을 증착하는 경우, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 Zr 의 소오스(전구체)로 사용하기 때문에 기존의 $ZrCl_4$ 사용으로 인한 박막 내부의 염소기 잔류에 의한 박막의 전기적 특성 열화 및 박막의 용접 현상을 방지할 수 있다. 또한, $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스는 약 90℃ 정도의 끓는점을 가지기 때문에 기상 상태로 반응 챔버 내에 전달하기 용이한 장점이 있다.

그리고, 본 발명에서 소오스의 활성화 가스로 사용된 NH_3 가스(또는 H_2+N_2 가스)는 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 의 리간드와 NH_3 또는 H_2 에서 분해된 H(수소)가 반응하여 CH_4 , C_2H_6 등의 하이드로카본 형태로 탈착되도록 함으로써 소오스의 분해를 촉진하고, 박막내 하이드로카본의 불순물 농도를 낮추는 작용을 한다.

이상에서 설명한 본 발명은 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것이 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

예컨대, 전술한 실시예에서는 활성화 가스로 NH_3 가스를 사용하는 경우를 일례로 들어 설명하였으나, 본 발명은 NH_3 가스를 H_2+N_2 가스로 대체하여 사용하는 경우에도 적용된다.

또한, 전술한 실시예에서는 산소 소오스로 H_2O 증기를 사용하는 경우를 일례로 들어 설명하였으나, H_2O 증기를 O_2 가스, N_2O 가스, O_3 가스 등으로 대체하거나 혼합 사용하는 경우에도 본 발명은 적용된다.

발명의 효과

전술한 본 발명은 ZrO_2 박막 내의 염소기 잔류를 근본적으로 방지하여 박막의 전기적 특성 열화 및 용접 현상을 억제하는 효과가 있다. 또한, 본 발명은 소오스의 활성화 가스로 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 사용함으로써 소오스의 분해를 촉진하고 박막내 하이드로카본의 불순물 농도를 낮추는 효과가 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어서,
소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계;
상기 반응기 내에 지르코늄(Zr) 소오스로서 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 공급하는 제2 단계;
상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 퍼지하는 제3 단계;
상기 반응기 내에 산소(O) 소오스를 공급하는 제4 단계; 및
상기 산소 소오스를 퍼지하는 제5 단계
를 포함하여 이루어진 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 2. 제1항에 있어서,
상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두께의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 3. 제2항에 있어서,
상기 지르코늄산화막에 대해 산소 플라즈마 처리를 실시하는 제7 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 4. 제1항에 있어서,
상기 제2 단계에서,
상기 반응기 내에 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 5. 제1항 또는 제4항에 있어서,
상기 제4 단계에서,
상기 반응기 내에 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 6. 제4항에 있어서,
상기 제2 단계에서,
상기 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스는 상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스와의 별도의 공급 라인을 통해서 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 7. 제5항에 있어서,
상기 제4 단계에서,
상기 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스는 상기 산소 소오스와 동일한 공급 라인을 통해서 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 8. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산소 소오스는,
 H_2O 증기, O_2 가스, H_2O 가스, O_3 가스 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 9. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 제3 단계 및 제5 단계에서,
 N_2 퍼지 또는 고진공 퍼지를 실시하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 10. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 단계에서,

상기 웨이퍼의 온도는 250~450℃인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 11. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 내지 제5 단계에서,

상기 반응기의 압력은 100mtorr~3Torr인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 12. 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 단계 및 상기 제4 단계에서,

상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스와 산소(O) 소오스는 각각 0.1~5초 동안 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 13. 제9항에 있어서,

상기 제3 단계 및 상기 제5 단계에서,

각각 0.1~5초 동안 퍼지를 실시하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 14. 제4항에 있어서,

상기 제7 단계에서,

상기 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스의 유량이 20~1000sccm인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 15. 제3항에 있어서,

상기 산소 플라즈마 처리는,

UV-O₃, N₂O, O₂, O₃ 가스 중 적어도 어느 하나를 플라즈마 소오스로 사용하여 실시하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 16. 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법에 있어서,

소정의 하부층이 형성된 웨이퍼를 반응기 내에 로딩하는 제1 단계;

상기 반응기 내에 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 공급하는 제2 단계;

상기 $Zr(OC(CH_3)_3)_4$ 가스를 퍼지하는 제3 단계;

상기 반응기 내에 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 공급하는 제4 단계;

상기 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 퍼지하는 제5 단계; 및

상기 제2 내지 제5 단계를 다수 번 반복하여 예정된 두께의 지르코늄산화막을 얻는 제6 단계를 포함하여 이루어진 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 17. 제16항에 있어서,

상기 제2 단계에서,

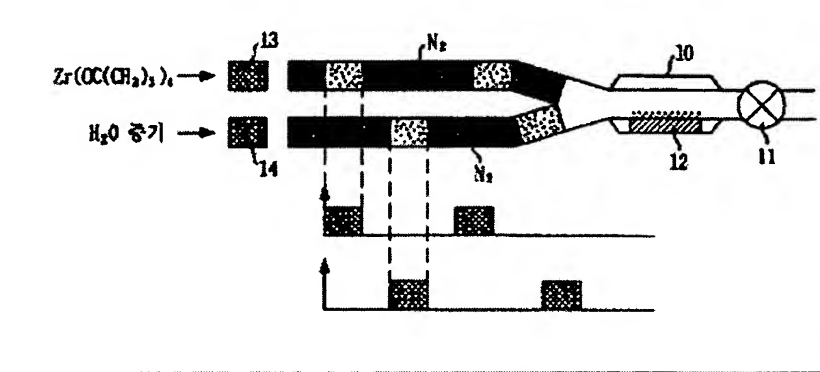
상기 반응기 내에 NH_3 가스 또는 H_2+N_2 가스를 더 공급하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

청구항 18. 제16항 또는 제17항에 있어서,

UV-O₃, N₂O, O₂, O₃ 가스 중 적어도 어느 하나를 플라즈마 소오스로 사용하여 상기 지르코늄산화막에 대해 산소 플라즈마 처리를 실시하는 제7 단계를 더 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 원자층 증착법을 이용한 지르코늄산화막 형성방법.

도면

도면1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.